

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

===== WPI =====

TI - Ethylene]-vinyl]acetate] copolymer saponified prod. prodn. - comprises saponifying ethylene-vinyl acetate copolymer in presence of alkali catalyst(s), cyano:acetate(s) and water in organic solvent(s)

AB - J06345811 The prodn. of saponified ethylene-vinyl acetate (EVA) copolymer comprises saponifying (A) EVA copolymer in the presence of (B) alkali catalysts, (C) cyanoacetates and (D) water in (E) organic solvents.

- (B) is pref. used in amts. of 1-30 wt.% of (A). (C) are used in amts. of 0.01-10 wt.% of (A). (D) are used in amts. of 0.01-10 wt.% of (A). (E) are lower alcohols. (E) are used in amts. of 0.5-10 times the wt. of (A). (A) contains 10-50 wt.% of vinylacetate.
- (C) are methyl cyanoacetate (MCA), ethyl cyanoacetate. (B), (C) and (D) are 3-20 wt.%, 0.1-5 wt.% and 0.1-5 wt.%, resp. of (A).
- ADVANTAGE - Saponified EVA copolymer of good whiteness is obt'd. This method is advantageous for the mfr. of EVA copolymer having high saponification degs. (Dwg. 0/0)

PN - JP6345811 A 19941220 DW199510 C08F8/12 005pp

PR - JP19930166307 19930611

PA - (TKAG) TAOKA KAGAKU KOGYO KK

MC - A04-G07 A08-S02 A10-E09A

DC - A17

IC - C08F8/12 ;C08F210/02

AN - 1995-070337 [10]

===== PAJ =====

TI - PRODUCTION OF SAPONIFIED ETHYLENE-VINYL ACETATE COPOLYMER

AB - PURPOSE: To produce a saponified substance, capable of preventing coloring, remarkably improved in whiteness and having a high saponification ratio by saponifying EVA with an alkali in the coexistence of cyanic acid esters and water.

- CONSTITUTION: A saponified ethylene-vinyl acetate copolymer is produced by saponifying ethylene-vinyl acetate copolymer in the presence of an alkaline catalyst in an organic solvent. In the process, the saponification is carried out in the coexistence of cyanic acid esters and water. The alkaline catalyst and water are respectively blended in an amount of 0.01-10wt.% based on the copolymer. The solvent is a lower alcohol and blended in an amount of 0.05-10wt.% based on the copolymer. This copolymer has 10-50wt.% content of the vinyl acetate. Potassium hydroxide, etc., are used as the alkaline catalyst and methanol, isopropanol, etc., are used as the lower alcohol.

PN - JP6345811 A 19941220

PD - 1994-12-20

ABD - 19950428

ABV - 199503

AP - JP19930166307 19930611

PA - TAOKA CHEM CO LTD

IN - KUSAYAMA SENJI; others: 02

I - C08F8/12 ;C08F210/02

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

Field

[Field of the Invention] Especially this invention relates to the manufacturing method of the ethylene-vinyl acetate copolymer saponification object with which white degree has been improved about enhancement of the alkali saponification technique of an ethylene-vinyl acetate copolymer (it is called EVA for short below).

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

Technique

[Description of the Prior Art] Generally there are so-called uniform saponifying method which melts EVA in benzene, toluene, etc. as the manufacture technique of the saponification object of EVA, and is made to saponify according to an alkali catalyst, and the uneven saponifying method which a lower alcohol etc. is distributed and saponifies the pellet or powder of EVA. However, if both companies are going to manufacture under an advantageous condition industrially, it will be colored dark reddish-brown - a yellowish brown color, and a resultant will reduce a goods value remarkably. For this reason, various technique is proposed from the former. for example, the technique (JP,51-35505,B) of irradiating ultraviolet rays and the technique (JP,51-68693,A --) of adding a chlorine-based oxidizer and chlorine Although JP,51-49293,A, the technique (JP,54-15796,B) of adding cyanoacetic-acid ester at the time of the technique (JP,46-37664,B) of adding an organic acid or saponification, etc. are learned The cost of former is high, and there is a problem of the cauterization of a manufacturing installation, it was industrially disadvantageous, and in the latter, the improvement effect of white degree may be inadequate and the improvement of this was demanded. Especially in the uneven saponifying method, in EVA of 10 - 50 % of the weight of vinyl acetate contents, when the saponification object of the degree of high saponification was obtained, there were problems -- it may be colored dark reddish-brown or an orange.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

Effect

[Effect of the Invention] According to this invention, the saponification object of EVA which was excellent in white degree can be manufactured advantageously industrially. Especially, tinction is not accepted in the high saponification object under a considerable severe reaction condition, either, but the saponification object of an ethylene-vinyl acetate copolymer preminent also for the white degree is obtained.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL PROBLEM

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As a result of advancing a study zealously about the policy of the tinction prevention which can manufacture the saponification object of EVA advantageously industrially by the uneven saponifying method, this invention persons found out that it was improvable by using together a specific additive and specific water, and completed this invention.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

MEANS

[Means for Solving the Problem] this invention is the manufacturing method of the ethylene-vinyl acetate copolymer saponification object characterized by carrying out to the bottom of coexistence of cyanoacetic-acid ester and water in the technique of saponifying an ethylene-vinyl acetate copolymer under presence of the inside of an organic solvent and an alkali catalyst, and manufacturing an ethylene-vinyl acetate copolymer saponification object.

[0005] Hereafter, it is just made the technique of this invention and explains in detail. That by which the ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) used for this invention was conventionally manufactured by well-known technique, such as a high pressure process and a solution method, is used. The vinyl acetate content of EVA preferably used for this invention is 20 % of the weight - 42% of the weight of EVA still preferably ten to 50% of the weight. Although there are so-called uniform saponifying method which melts EVA in benzene, toluene, etc. and is made to saponify according to an alkali catalyst, and the uneven saponifying method which lower alcohols are distributed and saponifies the pellet or powder of EVA and this invention is generally applied to any technique as the manufacture technique of the saponification object of EVA, this invention is preferably applied to the uneven saponifying method which a lower alcohol etc. is distributed and saponifies a pellet or powder. As lower alcohols used here, mixture is especially desirable independently [lower alcohols, such as a methanol ethanol, n-propanol, an isopropanol, and n-butanol,], and it is used. the amount of these lower alcohols used -- usually -- EVA -- receiving -- 0.5 - 10 weight twice -- it is 1 - 5 weight twice preferably

[0006]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

EXAMPLE

[Example] Although the example of this invention is shown below, this invention is not limited to this.

They are EVA pellet of 41 % of the weight of vinyl acetate contents 700g, and methanol 790g to the 2l. flask which attached the example 1 stirring machine, the cooling pipe, and the thermometer. It teaches and they are 3g of water, and cyanoacetic-acid methyl 10g under stirring. After dropping, it stirs for 10 minutes, and it is 100g of 28% methanol solutions of a sodium methylate. It was dropped and reacted at 60 degrees C by 50 degrees C for 8 hours for 1 hour. After cooling to a room temperature, the saponification object of an ethylene-vinyl acetate copolymer is carried out a ** exception, and it is 1000g. After washing once with water, it dried at 70 degrees C for 20 hours, and the saponification object of a transparent and colorless ethylene-vinyl acetate copolymer was obtained at 96% of the rates of saponification.

[0012] The result at the time of changing the amount of water, cyanoacetic-acid ester, and an alkali chemicals was indicated as examples 1-7 to Table -1 with the example 1 like two to example 7 example 1 as given in Table -1.

[0013]

[Table -1]

表-1

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 | 実施例 7 |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| EVAの量 (g) | 700 | 700 | 700 | 700 | 700 | 700 | 700 |
| EVA中の酢酸ビニル含有量 (重量%) | 41 | 41 | 41 | 41 | 41 | 41 | 41 |
| メタノールの量 (g) | 790 | 790 | 790 | 790 | 790 | 790 | 790 |
| 水の量 (g) | 3 | 1 | 3 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| シアノ酢酸メチル (g) | 10 | 10 | 15 | 15 | 3 | 5 | 10 |
| ナトリウムメチラート (28%メタノール溶液) (g) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 反応温度 (°C) | 50~60 | 50~60 | 50~60 | 50~60 | 50~60 | 50~60 | 50~60 |
| 条件時間 (分) | 540 | 540 | 540 | 540 | 540 | 800 | 600 |
| 洗浄水 (g) | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 |
| ケン化率 (%) | 96 | 94 | 96 | 94 | 94 | 96 | 97 |
| 外観及び色相 | 無色透明 | 無色透明 | 無色透明 | 無色透明 | 無色透明 | 無色透明 | 無色透明 |

[0014] They are EVA pellet of 28 % of the weight of vinyl acetate contents 700g, and methanol 930g to the 2l. flask which attached the example 8 stirring machine, the cooling pipe, and the thermometer. It teaches and is 0.3g of water under stirring. Cyanoacetic-acid methyl 15g After dropping, it stirs for 10 minutes, and it is 135g of 28% methanol solutions of a sodium methylate. It was dropped and reacted at 60 degrees C by 50 degrees C for 8 hours for 1 hour. After it carried out the saponification object of an ethylene-vinyl acetate copolymer the ** exception after cooling to a room temperature, and 1000g water washed once, it dried at 70 degrees C for 20 hours, and the saponification object of the high ethylene-vinyl acetate copolymer of the white degree of 96% of the rates of saponification was obtained.

[0015] The result at the time of changing the amount of water, cyanoacetic-acid ester, and an alkali chemicals was indicated as examples 8-11 to Table -2 with the example 8 like nine to example 11 example 8-as-given in-Table -2.

[0016] It carried out like one to example of comparison 3 example 1 about the case where either or the both sides of the water of a publication or cyanoacetic-acid ester is not added for the example of a comparison of Table -2, and the result was indicated as examples 1-3 of a comparison to Table -2.

[0017]

[Table -2]

表-2

| | 実施例 8 | 実施例 9 | 実施例 10 | 実施例 11 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
|-----------------------------|-----------|----------|----------|----------|-------|-------|-----------|
| EVAの量 (g) | 700 | 700 | 700 | 700 | 700 | 700 | 700 |
| EVA中の酢酸ビニル含有量 (重量%) | 28 | 28 | 28 | 28 | 41 | 41 | 41 |
| メタノールの量 (g) | 930 | 930 | 930 | 930 | 790 | 790 | 790 |
| 水の量 (g) | 0.3 | 1 | 2 | 3 | 3 | - | - |
| シアン酢酸メチル (g) | 15 | 15 | 15 | 15 | - | 10 | - |
| ナトリウムメチラート (28%メタノール溶液) (g) | 135 | 135 | 135 | 135 | 100 | 100 | 100 |
| 反応温度 (℃) | 50~60 | 50~60 | 50~60 | 50~60 | 50~60 | 50~60 | 50~60 |
| 条件時間 (分) | 540 | 540 | 540 | 540 | 540 | 540 | 540 |
| 洗浄水 (g) | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 |
| ケン化率 (%) | 96 | 95 | 96 | 97 | 94 | 96 | 95 |
| 外觀及び色相 | 淡黄色 透明 | 無色 透明 | 無色 透明 | 無色 透明 | 赤褐色 | 赤褐色 | 濃い 赤褐色 |

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacturing method of the ethylene-vinyl acetate copolymer saponification object characterized by carrying out to the bottom of coexistence of cyanoacetic-acid ester and water in the technique of saponifying an ethylene-vinyl acetate copolymer under presence of the inside of an organic solvent and an alkali catalyst, and manufacturing an ethylene-vinyl acetate copolymer saponification object.

[Claim 2] The manufacturing method of the ethylene-vinyl acetate copolymer saponification object according to claim 1 which uses an alkali catalyst in 1 - 30% of the weight of the domain to an ethylene-vinyl acetate copolymer.

[Claim 3] The manufacturing method of the ethylene-vinyl acetate copolymer saponification object according to claim 1 to 2 which makes cyanoacetic-acid ester live together in 0.01 - 10% of the weight of the domain to an ethylene-vinyl acetate copolymer.

[Claim 4] The manufacturing method of the ethylene-vinyl acetate copolymer saponification object according to claim 1 to 3 which makes water live together in 0.01 - 10% of the weight of the domain to an ethylene-vinyl acetate copolymer.

[Claim 5] The manufacturing method of the ethylene-vinyl acetate copolymer saponification object according to claim 1 to 4 whose organic solvents are lower alcohols.

[Claim 6] The manufacturing method of the ethylene-vinyl acetate copolymer saponification object according to claim 1 to 5 whose amount of the organic solvent used is 0.5 - 10 weight twice to an ethylene-vinyl acetate copolymer.

[Claim 7] The manufacturing method of the ethylene-vinyl acetate copolymer saponification object according to claim 1 to 6 whose vinyl acetate content an ethylene-vinyl acetate copolymer is 10 - 50 % of the weight.

[0001]

[Translation done.]

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06345811 A**

(43) Date of publication of application: **20.12.94**

(51) Int. Cl.

C08F 8/12
C08F210/02

(21) Application number: **05166307**

(22) Date of filing: **11.06.93**

(71) Applicant: **TAOKA CHEM CO LTD**

(72) Inventor:
KUSAYAMA SENJI
MATSUDA EIJI
OHASHI KOICHI

(54) **PRODUCTION OF SAPONIFIED
ETHYLENE-VINYL ACETATE COPOLYMER**

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce a saponified substance, capable of preventing coloring, remarkably improved in whiteness and having a high saponification ratio by saponifying EVA with an alkali in the coexistence of cyanic acid esters and water.

CONSTITUTION: A saponified ethylene-vinyl acetate copolymer is produced by saponifying ethylene-vinyl acetate copolymer in the presence of an alkaline

catalyst in an organic solvent. In the process, the saponification is carried out in the coexistence of cyanic acid esters and water. The alkaline catalyst and water are respectively blended in an amount of 0.01-10wt.% based on the copolymer. The solvent is a lower alcohol and blended in an amount of 0.05-10wt.% based on the copolymer. This copolymer has 10-50wt.% content of the vinyl acetate. Potassium hydroxide, etc., are used as the alkaline catalyst and methanol, isopropanol, etc., are used as the lower alcohol.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-345811

(43)公開日 平成6年(1994)12月20日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|--------|-----|--------|
| C 0 8 F 8/12 | M G F | | | |
| 210/02 | M J K | | | |

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-166307

(22)出願日 平成5年(1993)6月11日

(71)出願人 000216243

田岡化学工業株式会社

大阪府大阪市淀川区西三国4丁目2番11号

(72)発明者 草山 樗治

大阪市淀川区西三国4丁目2番11号 田岡
化学工業株式会社内

(72)発明者 松田 英治

大阪市淀川区西三国4丁目2番11号 田岡
化学工業株式会社内

(72)発明者 大橋 紘一

大阪市淀川区西三国4丁目2番11号 田岡
化学工業株式会社内

(54)【発明の名称】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の製造法

(57)【要約】

【目的】 エチレン-酢酸ビニル共重合体（以下 E V A と略称する）のアルカリケン化方法の改良に関し、特に白度の改善されたエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の製造法に関する。

【構成】 エチレン-酢酸ビニル共重合体を、有機溶媒中、アルカリ触媒の存在下ケン化してエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物を製造する方法において、シアン酢酸エステル類及び水の共存下に行うことを特徴とするエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の製造法。

【効果】 本発明の方法によれば、従来公知の方法に比べ クロム化配位が低本発明によれば、白度の優れた E V A のケン化物を工業的に有利に製造することができる。特に相当過酷な反応条件下の高ケン化物にも着色は認められず、その白度も抜群のエチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物が得られる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】エチレン-酢酸ビニル共重合体を、有機溶媒中、アルカリ触媒の存在下ケン化してエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物を製造する方法において、シアン酢酸エステル類及び水の共存下に行うことを特徴とするエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の製造法。

【請求項2】アルカリ触媒を、エチレン-酢酸ビニル共重合体に対して1～30重量%の範囲で用いる請求項1に記載のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の製造法。

【請求項3】シアン酢酸エステル類を、エチレン-酢酸ビニル共重合体に対して0.01～10重量%の範囲で共存させる請求項1～請求項2のいずれかに記載のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の製造法。

【請求項4】水を、エチレン-酢酸ビニル共重合体に対して0.01～10重量%の範囲で共存させる請求項1～請求項3のいずれかに記載のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の製造法。

【請求項5】有機溶媒が、低級アルコール類である請求項1～請求項4のいずれかに記載のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の製造法。

【請求項6】有機溶媒の使用量が、エチレン-酢酸ビニル共重合体に対して0.5～10重量倍である請求項1～請求項5のいずれかに記載のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の製造法。

【請求項7】エチレン-酢酸ビニル共重合体が、酢酸ビニル含有量が10～50重量%である請求項1～請求項6のいずれかに記載のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の製造法。

【0001】

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】本発明は、エチレン-酢酸ビニル共重合体（以下EVAと略称する）のアルカリケン化方法の改良に関し、特に白度の改善されたエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般にEVAのケン化物の製造方法としてはEVAをベンゼンやトルエン等に溶解してアルカリ触媒によってケン化させるいわゆる均一ケン化法と、EVAのペレットまたは粉末を低級アルコール等に分散させてケン化する不均一ケン化法とがある。しかしながら両社共に工業的に有利な条件下で製造しようとすると、反応生成物は赤褐色～黄褐色に着色し、商品価値を著しく低下させる。このため、従来より種々の方法が提案されている。例えば、紫外線を照射する方法（特公昭51-35505号）、塩素系酸化剤や塩素を添加する方法（特開昭51-68693号、特開昭51-49293号）や、有機酸を添加する方法（特公昭46-37664号）或いはケン化時にシアン酢酸エステル類を添加する方法（特公昭54-15796号）等が知られている

2

が、前者はコストが高く、また製造装置の腐食といった問題があり工業的に不利であり、後者においては、白度の改善効果が不十分な場合があり、これの改善が要望されていた。特に不均一ケン化法において、例えば酢酸ビニル含有量10～50重量%のEVAにおいて、高ケン化度のケン化物を得る場合に、赤褐色乃至橙色に着色する場合がある等の問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、不均一ケン化法によってEVAのケン化物を工業的に有利に製造できる着色防止の方策について鋭意検討を進めた結果、特定の添加剤及び水とを併用することにより改善できることを見出し、本発明を完成した。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、エチレン-酢酸ビニル共重合体を、有機溶媒中、アルカリ触媒の存在下ケン化してエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物を製造する方法において、シアン酢酸エステル類及び水の共存下に行うことを特徴とするエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の製造法である。

【0005】以下、本発明の方法について詳しく説明する。本発明に用いられるエチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）は高压法、溶液法など、従来公知の方法によって製造されたものが用いられる。本発明に好ましく用いられるEVAは、酢酸ビニル含有量が10～50重量%、更に好ましくは20重量%～42重量%のEVAである。一般にEVAのケン化物の製造方法としてはEVAをベンゼンやトルエン等に溶解してアルカリ触媒によってケン化させるいわゆる均一ケン化法と、EVAのペレットまたは粉末を低級アルコール類等に分散させてケン化する不均一ケン化法とがあり、本発明はいずれの方法にも適用されるが、本発明は、ペレットまたは粉末を低級アルコール等に分散させてケン化する不均一ケン化法に好ましく適用される。ここで用いられる低級アルコール類としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノールなどの低級アルコール類の単独又は混合物が特に好ましく用いられる。該低級アルコール類の使用量は、通常EVAに対し0.5～10重量倍、好ましくは1～5重量倍である。

【0006】本発明に用いられるアルカリ触媒としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属又はアルカリ土金属の水酸化物、ナトリウムメトオキシド、カリウムメトオキシド、ナトリウムエトオキシド、カリウムエトオキシドなどのアルコラートがあげられ、これらは単独で又は二種以上混合して用いることができる。該アルカリ触媒の使用量は、通常EVAに対して1～30重量%、好ましくは3～20重量%である。これらのアルカリ触媒は、好ましくは10～40%の低級アルコール溶液の形で使用される。また、該アルカリ剤として、アルカリ金属の水酸化

物と前記アルコラートを併用することもできる。

【0007】本発明に用いられるシアン酢酸エステルとしては、具体的にはシアン酢酸メチルエステル、シアン酢酸エチルエステル、シアン酢酸プロピルエステル、シアン酢酸ブチルエステル、シアン酢酸フェニルエステル等であり、特に経済的な見地から、シアノ酢酸メチルエステル、シアノ酢酸エチルエステルが好ましく用いられる。これらシアン酢酸エステルの類の添加量はケン化すべきEVAに対し0.01~10重量%、好ましくは0.1~5重量%、更に好ましくは0.3~4重量%である。

【0008】本発明においてシアン酢酸エステルと併用する水の量は、EVAに対し0.01~10重量%、好ましくは0.1~5重量%である。水の量が少な過ぎると、着色防止の効果が少なくなる。本発明の具体的な実施態様の一例を示すと、まず、酢酸ビニル含量10~50重量%のEVAのペレットを、例えばメタノール790を加えて混合する。次に攪拌下に水及びシアン酢酸エステル類を加え、次いでアルカリ触媒、例えばナトリウムメチラートのメタノール溶液を加え、通常、温度20~100℃、1~数時間反応させることによってケン化反応が終了する。

【0009】ケン化物の取り出しは、通常ケン化物を濾別し、メタノール等のアルコールで洗浄し、乾燥することによって行われる。なお、本発明の効果はケン化反応を不均一ケン化に限ることなく、均一ケン化法においても着色防止の効果は認められる。本発明の方法は、特に比較的高いケン化率のEVAのケン化物の製造に優れた

効果を発現する。

【0010】

【発明の効果】本発明によれば、白度の優れたEVAのケン化物を工業的に有利に製造することができる。特に相当過剰な反応条件下の高ケン化物にも着色は認められず、その白度も抜群のエチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物が得られる。

【0011】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1

攪拌機、冷却管、温度計を付した2リットルのフラスコに酢酸ビニル含量41重量%のEVAペレット700g、メタノール790gを仕込み攪拌下に水3gとシアン酢酸メチル10gを滴下した後、10分攪拌しナトリウムメチラートの28%メタノール溶液100gを滴下し50℃で1時間、60℃で8時間反応した。室温まで冷却した後エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物を濾別し、1000gの水で1回洗浄した後、70℃で20時間乾燥し、ケン化率96%で、無色透明のエチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物を得た。

【0012】実施例2~7

実施例1と同様にして、表-1に記載の通り、水、シアン酢酸エステル類及びアルカリ剤の量を変えた場合の結果を、実施例1とともに表-1に実施例1~7として記載した。

【0013】

【表-1】

表-1

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 | 実施例 7 |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| EVAの量 (g) | 700 | 700 | 700 | 700 | 700 | 700 | 700 |
| EVA中の酢酸ビニル含有量 (重量%) | 41 | 41 | 41 | 41 | 41 | 41 | 41 |
| メタノールの量 (g) | 780 | 790 | 780 | 780 | 780 | 780 | 780 |
| 水の量 (g) | 3 | 1 | 3 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| シアン酢酸メチル (g) | 10 | 10 | 15 | 15 | 3 | 5 | 10 |
| ナトリウムメチラートの28%メタノール溶液 (g) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 反応温度 (°C) | 50~60 | 50~60 | 50~60 | 50~60 | 50~60 | 50~60 | 50~60 |
| 条件時間 (分) | 540 | 540 | 540 | 540 | 540 | 600 | 600 |
| 洗浄水 (g) | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 |
| ケン化率 (%) | 96 | 94 | 96 | 94 | 94 | 96 | 97 |
| 外観及び色相 | 無透明 | 無透明 | 色透明 | 色透明 | 色透明 | 色透明 | 色透明 |

【0014】実施例8

攪拌機、冷却管、温度計を付した2リットルのフラスコに酢酸ビニル含量28重量%のEVAペレット700g、メタノール930gを仕込み攪拌下に水0.3gとシアン酢酸メチル15gを滴下した後、10分攪拌しナトリウムメチラートの28%メタノール溶液135gを滴下し50℃で1時間、60℃で8時間反応した。室温まで冷却した後エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物を濾別し1000gの水で1回洗浄した後、70℃で20時間乾燥し、ケン化率96%の白度の高いエチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物を得た。

【0015】実施例9~11

実施例8と同様にして、表-2に記載の通り、水、シアン酢酸エステル類及びアルカリ剤の量を変えた場合の結果を、実施例8とともに表-2に実施例8~11として記載した。

【0016】比較例1~3

40 実施例1と同様にして、表-2の比較例に記載の水又はシアン酢酸エステル類の何れか又は双方を添加しない場合について実施し、その結果を表-2に比較例1~3として記載した。

【0017】

【表-2】

表-2

| | 実施例 8 | 実施例 9 | 実施例 10 | 実施例 11 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
|-----------------------------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|
| EVAの量 (g) | 700 | 700 | 700 | 700 | 700 | 700 | 700 |
| EVA中の酢酸ビニル含有量 (重量%) | 28 | 28 | 28 | 28 | 41 | 41 | 41 |
| メタノールの量 (g) | 830 | 830 | 830 | 830 | 790 | 780 | 790 |
| 水の量 (g) | 0.3 | 1 | 2 | 3 | 3 | - | - |
| シアノ酢酸メチル (g) | 15 | 15 | 15 | 15 | - | 10 | - |
| ナトリウムメチラート (28%メタノール溶液) (g) | 135 | 135 | 135 | 135 | 100 | 100 | 100 |
| 反応温度 (℃) | 50~60 | 50~60 | 50~60 | 50~60 | 50~60 | 50~60 | 50~60 |
| 条件時間 (分) | 540 | 540 | 540 | 540 | 540 | 540 | 540 |
| 洗浄水 (g) | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 |
| ケン化率 (%) | 96 | 95 | 96 | 97 | 94 | 96 | 95 |
| 外観及び色相 | 淡黄色透明 | 無色透明 | 無色透明 | 無色透明 | 赤褐色 | 赤褐色 | 濃い赤褐色 |